

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

Reference (12)

(11)Publication number : 08-103488

(43)Date of publication of application : 23.04.1996

(51)Int.Cl.

A61L 9/01

B01J 21/06

B01J 35/02

C04B 41/89

(21)Application number : 06-274165

(71)Applicant : TOTO LTD

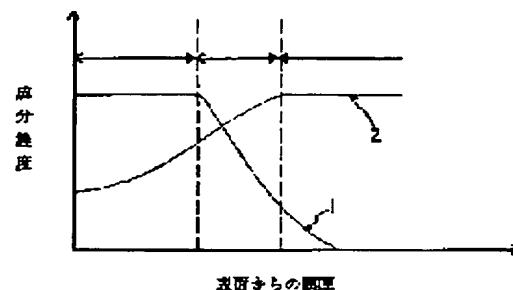
(22)Date of filing : 30.09.1994

(72)Inventor : HAYAKAWA MAKOTO  
WATABE TOSHIYA  
NORIMOTO KEIICHIRO  
KOJIMA EIICHI

## (54) MULTIFUNCTIONAL MATERIAL HAVING PHOTOCATALYST FUNCTION

## (57)Abstract:

PURPOSE: To increase an adhesion property of a photocatalyst thin film and a base material and to improve peeling resistance.

CONSTITUTION: An amorphous layer formed on a base material consisting of pottery, tiles, etc., is coated thereon with a photocatalyst sol such as  $\text{TiO}_2$ , etc., and is baked at a temp. at which the amorphous layer softens, by which the photocatalyst layer is partly embedded into the amorphous layer and the embedded parts form intermediate layers in which the components of the amorphous layer and the components of the photocatalyst layer coexist.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.10.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 05.02.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-103488

(43) 公開日 平成 8 年 (1996) 4 月 23 日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
A 6 1 L 9/01	E			
B 0 1 J 21/06	M			
35/02	J			
C 0 4 B 41/89	Z			

審査請求 未請求 請求項の数 2 書面 (全 4 頁)

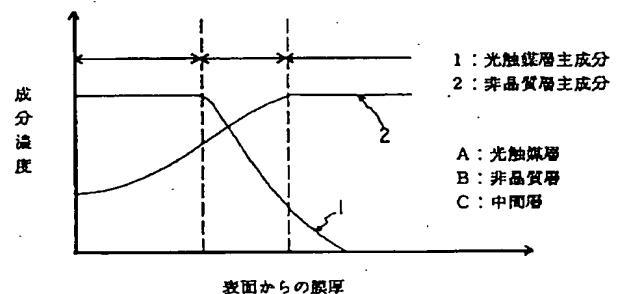
(21) 出願番号	特願平6-274165	(71) 出願人	000010087 東陶機器株式会社 福岡県北九州市小倉北区中島 2 丁目 1 番 1 号
(22) 出願日	平成 6 年 (1994) 9 月 30 日	(72) 発明者	早川 信 福岡県北九州市小倉北区中島 2 丁目 1 番 1 号 東陶機器株式会社内
		(72) 発明者	渡部 俊也 福岡県北九州市小倉北区中島 2 丁目 1 番 1 号 東陶機器株式会社内
		(72) 発明者	則本 圭一郎 福岡県北九州市小倉北区中島 2 丁目 1 番 1 号 東陶機器株式会社内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光触媒機能を有する多機能材

(57) 【要約】

【目的】 光触媒層を形成した部材において、光触媒薄膜と基材との密着性を増加し、耐剥離性を向上すること。

【構成】 陶磁器、タイル等の基材上に形成した非晶質層上に  $TiO_2$  等の光触媒ゾルをコーティングし前記非晶質層が軟化する温度で焼成することにより光触媒層の一部を非晶質層に埋設させその埋設部分が非晶質層の成分と光触媒層の成分とが混在した中間層を形成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基材表面に非晶質層を介して光触媒層が保持され、光触媒層はその上層部が外気と接するように露出され、かつ光触媒層は粒子同士が互いに結合されている光触媒機能を有する多機能材において、非晶質層と光触媒層はその間に連続的に双方の成分の濃度が変化する中間層を有することを特徴とする光触媒機能を有する多機能材。

【請求項 2】 前記中間層の厚さが光触媒層の厚さの  $1/3$  以上であることを特徴とする請求項 1 に記載された光触媒機能を有する多機能材。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、高温で焼成処理して得られる基材、例えば陶磁器、タイル、セラミック等の表面に抗菌性、防臭性、防汚性等の機能を付加した部材に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 紫外線を照射することで、悪臭成分等の有機化合物に対して酸素分子の吸着あるいは脱着を起こさせ、分解を促進する機能を発揮する物質として、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{CdS}$ 等が知られており、特に結晶型がアナターゼの  $\text{TiO}_2$  は光触媒として効果が高いので、例えば、放電灯の容器（特開平 1-169866 号）の表面に担持させ光触媒機能によって脱臭を行うといったものに代表されるように種々の基材表面に担持させる提案が成されている。そして上記基材に光触媒薄膜を形成する従来の方法は、主に、光触媒粒子をスプレー・コート等の方法で基材上に直接担持する方法がとられていた

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 直接担持する方法では、光触媒薄膜と基材との密着性が十分ではなく、特に、ガラス、タイル、金属、プラスチックといった比較的緻密な基材上に光触媒薄膜を設けた際には、使用の際に剥離しやすいといった問題があった。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、上記課題に鑑みなされたもので、高温で焼成処理して得られる基材、例えば陶磁器、タイル、セラミック等の表面に抗菌性、防臭性、防汚性等の機能を有する光触媒層を形成した部材において、光触媒薄膜と基材との密着性を増加し、耐剥離性を向上することを目的とし、その要旨を基材表面に非晶質層を介して光触媒層が保持され、光触媒層はその上層部が外気と接するように露出され、かつ光触媒層は粒子同士が互いに結合されている光触媒機能を有する多機能材において、非晶質層と光触媒層はその間に連続的に双方の成分の濃度が変化する中間層を有することを特徴とする光触媒機能を有する多機能材とする。

【0005】 以下詳述する。基材の材質は、陶磁器、セ

ラミック、ガラス、金属、プラスチックあるいはそれらの複合物等基本的に何でもよいが、非晶質層が充分に軟化し得る温度以上の耐熱性が必要である。基材の形状も、どのようなものでもよく、板状、球状などの単純形状のものでも、衛生陶器、洗面台、浴槽等の複雑形状のものでも構わない。基材表面とは、基材表面の一部でも全面でもよい。非晶質層とは、 $\text{Si}$ 、 $\text{B}$ 等の構造体を主成分とするアモルファス状態にある層のことであり、その他アルカリ等の修飾体、アルミナ等の中間体、遷移金属酸化物等の着色成分等を含んでもよい。

【0006】 光触媒層の材質は、基本的に  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{SrTiO}_3$ 等の酸化物半導体から構成され、それに  $\text{Ag}$ 、 $\text{Cu}$ 等の金属が添加されていてもよい。光触媒層がその上層部が外気と接するように露出された状態とは、最表面に露出されている場合だけではなく、開気孔面に露出している状態の双方を含む。上記 2 種の構造も用途により最適な構造は異なり、抗菌性多機能材では菌と光触媒との接触が重要なため最表層にある構造が優れ、逆に防臭性多機能材のような気体の分解においては、気体との接触面積を大きくとれる開気孔面に露出している構造が優れている。

【0007】 光触媒層が粒子同士が互いに結合されている状態とは、粒子同士が用途に応じた剪断応力に耐え得る程度の結合力を有する程度で足りる。その方法としては、光触媒粒子同士を焼結させることが望ましいが、光触媒粒子を吸着により結合させてもよい。その際には、比表面積を大きくし、即ち粒径を極力小さくし、且つ、充填性を良くしなければならない。また、光触媒粒子の間隙にその間隙より小さな粒径の粒子（ $\text{Sn}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Pt}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Pd}$ 、 $\text{Ni}$ 等の金属またはその酸化物）を後で充填させることで、光触媒粒子を互いに結合させてもよい。

【0008】 非晶質層と光触媒層の間の連続的に双方の成分の濃度が変化する中間層については、図 1 および図 2 に基づいて説明する。図 1 は本願に係わる多機能材の断面方向を EPMA（電子線マイクロアナライザー）で観察したときの基本プロファイルの概念図である。図 1 に示すように、表面からしばらく光触媒層を構成する成分の濃度がほぼ一定の領域が続き（A 領域）、その後光触媒層を構成する成分は減少する。また非晶質層を構成する成分は表面にはないかあっても少なく、内部にいくほど濃度が増加する。そしてある膜厚までくると成分濃度がほぼ一定となる（B 領域）。ここで A 領域を光触媒層、B 領域を非晶質層、その中間の C 領域を中間層と定義した。ただし、図 1 はあくまで説明の便宜上の概念図であり、実際には図 2 に示すように図 1 で濃度一定と説明した部分に、製造工程上の理由で生じる濃度の変動を伴うことが多い。この場合には図に示すように、一定領域に対応する領域（A' 領域、B' 領域）の濃度の最小値に達する部分をそれぞれ A' 領域と C' 領域、B' 領

域とC'領域の境界とみなした。

【0009】光触媒層の厚さとはA領域またはA'領域の厚さのことであり、中間層の厚さとはC領域またはC'領域の厚さのことである。この中間層の厚さは、光触媒粒子が、軟化する非晶質層内への移動速度と移動可能な時間を制御することにより、変化させることができる。移動速度は、光触媒粒子と非晶質層との比重差、焼成温度、雰囲気圧力等により制御できる。また、移動可能な時間は非晶質材料が軟化する温度での保持時間を変化させることにより変化させることができる。

【0010】

【作用】基材表面に非晶質層を介して光触媒層が保持され、光触媒層はその上層部が外気と接するように露出するようにし、かつ光触媒層は粒子同士が互いに結合することで膜強度を確保し、更に、非晶質層と光触媒層と間に連続的に双方の成分の濃度が変化する中間層を有するように光触媒層を非晶質層に埋設させることにより、光触媒薄膜と基材との密着性を増加し、耐剥離性を向上させることができる。

【0011】

【実施例】

（実施例1）10cm角のアルミナ基板上にSiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na/K<sub>2</sub>O系の非晶質層をスプレー・コーティング法により形成し乾燥焼成後、平均粒径0.01μmのTiO<sub>2</sub>ゾル水溶液をスプレー・コーティング法により塗布し、これを850℃で保持時間を変化させ焼成して膜厚0.2μm、0.5μm、1μmのアナターゼ型TiO<sub>2</sub>薄膜を形成した。次いで、このアナターゼ型TiO<sub>2</sub>薄膜に酢酸銅水溶液をスプレー・コーティング法で塗布し、この後光還元（光源は20ワットBL 30  
Bランプ、光源から試料までの距離10cm、照射時間\*

\*30秒）して試料を得た。得られた試料についてEPM Aによる断面の元素分析（Ti、Si）による膜厚測定、抗菌性および耐摩耗性を評価した。抗菌性評価については、大腸菌（*Escherichia coli* W3110株）を用いて試験した。予め70%エタノールで殺菌した多機能部材の最表面に菌液0.15ml（1~50000CFU）を滴下し、ガラス板（100×100）に載せて基材最表面に密着させ、試料とした。白色灯（3500ルクス）を30分間照射後、照射した試料の菌液を滅菌ガーゼで拭いて生理食塩水10mlに回収し、菌の生存率を求め、評価の指標とした。評価基準を下記に示す。

+++：大腸菌の生存率10%未満

++：大腸菌の生存率10%以上30%未満

+:大腸菌の生存率30%以上70%未満

-：大腸菌の生存率70%以上

耐摩耗性評価は、プラスチック消しゴムを用いた摺動摩耗を行い、外観の変化を比較し、評価した。評価基準を下記に示す。

20 ◎：40回往復に対して変化なし

○：10回以上40回未満の摺動で傷が入り、光触媒層が剥離

△：5回以上10回未満の摺動で傷が入り、光触媒層が剥離

×：5回未満の摺動で傷が入り、光触媒層が剥離

結果を表1にまとめて示す。抗菌性についてはすべて+++であった。耐摩耗性も◎または○と良好な結果を示した。特に中間層の厚さと光触媒層の厚さとの比が1/3以上の試料ではすべて◎となった。

【表1】

TiO <sub>2</sub> 膜厚 (μm)	中間層厚さ (μm)	中間層厚さ/TiO <sub>2</sub> 膜厚	抗菌性	耐剥離性
1	0.42	0.42	+++	◎
1	0.33	0.33	+++	◎
1	0.30	0.30	+++	○
0.5	0.17	0.17	+++	◎
0.5	0.13	0.13	+++	○
0.2	0.08	0.08	+++	◎
0.2	0.05	0.05	+++	○
1	0	0	+++	△

【0012】（比較例）平均粒径0.01μmのTiO<sub>2</sub>ゾルのアンモニア分散液を10cm角のアルミナ基板上にスプレー・コーティング法で塗布し、これを850℃で焼成して膜厚1μmのアナターゼ型TiO<sub>2</sub>薄膜を形成した。次いで、このアナターゼ型TiO<sub>2</sub>薄膜に酢酸銅水溶液をスプレー・コーティング法で塗布し、この後光還元（光源は20ワットBLBランプ、光源から試料までの距離10cm、照射時間30秒）して試料を得

た。得られた試料について抗菌性および耐摩耗性を評価した。その結果、抗菌性については+++と良好であったが、耐摩耗性は△と不十分であった。

【0013】

【発明の効果】基材表面に非晶質層を介して光触媒層が保持され、光触媒層はその上層部が外気と接するように露出され、かつ光触媒層は粒子同士が互いに結合されている光触媒機能を有する多機能材において、非晶質層と

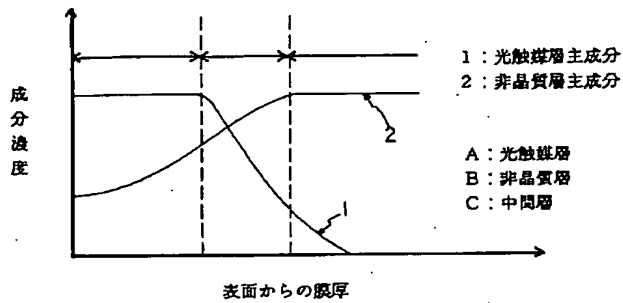
光触媒層はその間に連続的に双方の成分の濃度が変化する中間層を有するようにすることにより、光触媒薄膜と基材との密着性を増加し、耐剥離性を向上させることができた。さらに前記中間層の厚さを光触媒層の厚さの1/3以上にするとより密着性を増すことができた。 \*

\*【図面の簡単な説明】

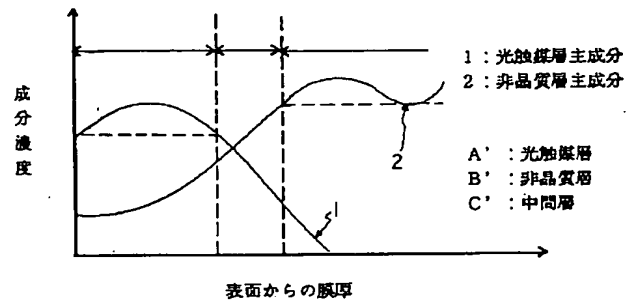
【図1】本発明に係る光触媒層、中間層、非晶質層の厚みを説明する図

【図2】本発明に係る光触媒層、中間層、非晶質層の厚みを説明する他の図

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 小島 栄一  
福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1  
号 東陶機器株式会社内